

9/3,AB/5

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006621785

WPI ACC NO: 1993-368479/

XRAM Acc No: C1993-163502

**Complex chromatographic fractionation device - uses compressed gas supercritical fluid or subcritical liq. as eluent in simulated fluidised bed**

Patent Assignee: INST FRANCAIS DU PETROLE (INSF); SEPAREX SA (SEPA-N);  
SOC SEPAREX (SEPA-N)

Inventor: HOTIER G; NICOUD R; PERRUT M

13 patents, 20 countries

**Patent Family**

Patent				Application			
Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update	
WO 1993022022	A1	19931111	WO 1993FR419	A	19930428	199346	B
<b>FR 2690630</b>	A1	19931105	FR 19925304	A	19920429	199350	E
<b>FR 2694208</b>	A1	19940204	FR 19929444	A	19920730	199409	E
EP 592646	A1	19940420	EP 1993910080	A	19930428	199416	E
			WO 1993FR419	A	19930428		
NO 199304830	A	19940225	WO 1993FR419	A	19930428	199417	E
			NO 19934830	A	19931227		
FR 2704158	A1	19941028	FR 19934703	A	19930421	199443	E
JP 7500771	W	19950126	JP 1993519004	A	19930428	199513	E
			WO 1993FR419	A	19930428		
US 5422007	A	19950606	WO 1993FR419	A	19930428	199528	E
			US 1993170248	A	19931227		
NO 303485	B1	19980720	WO 1993FR419	A	19930428	199835	E
			NO 19934830	A	19931227		
EP 592646	B1	19990203	EP 1993910080	A	19930428	199910	E
			WO 1993FR419	A	19930428		
DE 69323382	E	19990318	DE 69323382	A	19930428	199917	E
			EP 1993910080	A	19930428		
			WO 1993FR419	A	19930428		
ES 2130262	T3	19990701	EP 1993910080	A	19930428	199933	E
CA 2111084	C	20040706	CA 2111084	A	19930428	200445	E
			WO 1993FR419	A	19930428		

Priority Applications (no., kind, date): FR 19929444 A 19920730; FR 19925304 A 19920429; FR 19934703 A 19930421

**Patent Details**

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
WO 1993022022	A1	FR	53	5	

National Designated States,Original: CA JP NO US

Regional Designated States,Original: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

FR 2690630 A1 FR 25 5  
FR 2694208 A1 FR 24 2

EP 592646 A1 FR PCT Application WO 1993FR419  
Based on OPI patent WO 1993022022

Regional Designated States,Original: BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

NO 199304830 A NO PCT Application WO 1993FR419

FR 2704158 A1 FR 31 5 PCT Application WO 1993FR419

JP 7500771 W JA PCT Application WO 1993FR419

US 5422007	A	EN	16	5	Based on OPI patent WO 1993022022 PCT Application WO 1993FR419 Based on OPI patent WO 1993022022 PCT Application WO 1993FR419 Previously issued patent NO 9304830						
NO 303485	B1	NO									
EP 592646	B1	FR			PCT Application WO 1993FR419 Based on OPI patent WO 1993022022						
Regional Designated States, Original:	BE	CH	DE	DK	ES	FR	GB	IT	LI	NL	SE
DE 69323382	E	DE									
Application EP 1993910080											
PCT Application WO 1993FR419											
Based on OPI patent EP 592646											
Based on OPI patent WO 1993022022											
Application EP 1993910080											
Based on OPI patent EP 592646											
CA 2111084	C	FR									
PCT Application WO 1993FR419											
Based on OPI patent WO 1993022022											

**Alerting Abstract WO A1**

A device for fractionating a mixt. into 'p' components ( $p =$  at least 2) or 'q' fractions ( $q =$  not greater than  $p$  and at least 2, pref. max 5) has a closed circuit of 'n' series-connected chromatographic columns or column portions ( $n =$  at least 3, esp. max. 24) with at least 'r' injection streams (pref.  $r =$  not greater than  $q$  and at least 2), not more than 'n' injection points, 'q' withdrawal streams and not more than 'n' withdrawal points, the injection and withdrawal streams being alternated along the series of columns or column portions and the circuit being formed of 'm' successive chromatographic zones ( $m =$  not less than 3 and not greater than  $q + r$ ), each zone consisting of one or more columns or column portions. The device includes one or two recycled and/or fresh eluant injection points (IR) between two zones, at least one mixt. injection point (IA+B) between two zones, at least one raffinate withdrawal point (SA) between each mixt. injection point and the next downstream eluant injection point, at least one extract withdrawal point (SB) between each eluant injection point and the next downstream mixt. injection point, a recycle stream withdrawal point (SR) connected to the last zone (IV), and a control device for time shifting, in the same direction (downstream or upstream), of the injection and withdrawal points of at least one column or column portion.

The novelty comprises the provision of a compressor or pump (K) which has its nitrate side connected to the recycle stream withdrawal point (SR) and opt. a fresh eluant supply and which has its delivery side connected to at least one recycle stream injection point (IR) downstream of the furthest downstream extract withdrawal point (SB). The compressor or pump (K) delivers a compressed gas with a subcritical pressure and a compressibility coefficient not equal to 1, a supercritical fluid or a subcritical liq. to the recycle stream injection point (IR).

A fractionation process, employing the device, is also claimed.

USE/ADVANTAGE - The device is useful for fractionation in the chemical, food, pharmaceutical and petrochemical industries, e.g. for paraxylene purifcn. or glucose/fructose fractionation. It allows low cost industrial fractionation of mixts. using a complex chromatographic system based on simulated moving bed chromatography.

**Equivalent Alerting Abstract US A**

Mixt. contg.  $p$  components is fractionated into  $p$  components or  $q$  cuts (which is  $p$  or less) in an appts. comprising  $n$  chromatographic columns or sections mounted in series in a closed loop.

Column/section has r-n injection points per injection stream and q-n removal points per removal stream, such that injection and removal streams are alternated along the series, such that p and q are each 2 or more, n is 3 or more and r is 2-5. Apparatus includes a compressor or pump adapted to deliver a compressed gas or supercritical (or subcritical fluid) to a recycling stream injection point.

USE - For treating very large amounts of products at low cost e.g. purification of p-xylene or fractionation of glucose/fructose.

#### Original Publication Data by Authority

##### Original Abstracts:

A method and a device for fractionating component mixtures by chromatography or adsorption in a simulated fluidized bed having three, four or five zones. A compressor or a pump (K) is used to inject compressed gas as an eluent (IE, IR) at a pressure below the critical pressure of the gas. The gas has a compressibility coefficient substantially other than 1 throughout at least one, and preferably two zones, relative to the point of injection of the eluent (IR). A supercritical or subcritical fluid may also be injected as the eluent. The pressure between each of the zones may be modulated. The method and device may be used to separate crude oil fractions.

An apparatus and process for fractionation of component mixtures by chromatography or adsorption on a simulated mobile bed comprising three, four or five zones is described. A compressed gas is injected as eluent (IE, IR) using a compressor or pump, the pressure being lower than the critical pressure of the gas. At any point in at least one zone and preferably at any point in at least two zones from the eluent injection point (IR), the gas has a compressibility coefficient substantially different to 1. A supercritical fluid or a subcritical liquid may equally be injected as the eluent. The pressure between each zone may be altered.

A method and a device for fractionating component mixtures by chromatography or adsorption in a simulated fluidized bed having three, four or five zones. A compressor or a pump (K) is used to inject compressed gas as an eluent (IE, IR) at a pressure below the critical pressure of the gas. The gas has a compressibility coefficient substantially other than 1 throughout at least one, and preferably two zones, relative to the point of injection of the eluent (IR). A supercritical or subcritical fluid may also be injected as the eluent. The pressure between each of the zones may be modulated. The method and device may be used to separate crude oil fractions.

Basic Derwent Week: 199346

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30.07.92.

(71) Demandeur(s) : Société Anonyme dite: SEPAREX — FR.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 04.02.94 Bulletin 94/05.

(72) Inventeur(s) : Nicoud Roger-Marc, Perrut Michel et Hotier Gérard.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

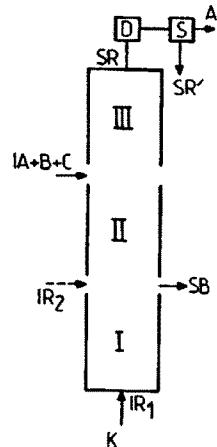
(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire : Cabinet Michel Bruder.

(54) Procédé et dispositif industriels de fractionnement de mélanges de composants par chromatographie.

(57) Dispositif de fractionnement chromatographique présentant n colonnes en série et en boucle, au moins 2k points d'injection et kq points de soutirage, la boucle étant formée de zones (0, I, II, III, IV), au moins un point (IR<sub>1</sub> ou IR<sub>2</sub>) d'injection d'éluant, au moins un point (IA+B, IA+B+C) d'injection du mélange, au moins un point de soutirage de raffinat (SA), au moins un point de soutirage d'extrait (SB, SC), un dispositif décalant dans le temps vers l'aval les points d'injection et de soutirage, l'injection de l'éluant étant assurée pour que les pressions dans les zones restent supérieures à la pression critique, la pression décroissant par au moins un palier entre deux points de soutirage depuis l'injection amont de l'éluant jusqu'au point de soutirage de recyclage, le nombre de zones étant au moins égal à q+1. Procédé mis en œuvre dans ce dispositif.



La présente invention se rapporte à un procédé et à un dispositif industriel de fractionnement de mélanges de composants de préférence liquides, mais aussi solides ou gazeux, par chromatographie, l'éluant utilisé étant à pression supercritique, c'est-à-dire un fluide en état supercritique ou un liquide subcritique, c'est-à-dire à température subcritique, mais à pression supercritique.

La demande de brevet français 92.05304 du 29 Avril 1992 décrit un procédé et un dispositif de fractionnement chromatographique de mélanges de p composants en p composants ou q coupes, q étant inférieur à p, dispositif présentant un ensemble de n colonnes ou tronçons de colonnes montés en série et en boucle fermée présentant 2k points d'injection et kq points de soutirage, alternés entre eux le long de la série de colonnes ou tronçons, k, n, p, et q étant des entiers, caractérisé par le fait que la boucle est formée de zones chromatographiques successives (I, II, III, IV) constituées par au moins un tronçon de colonne ou une colonne (1, 2, j, j+1, j+2, l, l+1, l+2, m, m+1, m+2, n), au moins point (IE) entre deux zones servant à l'injection de l'éluant, au moins un point (IM) entre deux zones servant à l'injection du mélange à fractionner, au moins un point de soutirage d'extrait (SE) en aval, dans le sens de circulation de l'éluant, de chaque point d'injection d'éluant (IE) et au moins un point de soutirage de raffinat (SR) en aval de chaque point d'injection du mélange (IM) ou des composants, un dispositif permettant de décaler dans le temps les points d'injection (IE, IM) et de soutirage (SE, SR) d'au moins un tronçon ou une colonne vers l'aval (IE', IM', SE', SR') et d'injecter l'éluant à une pression supérieure à la pression

critique de l'éluant, suffisante pour que les pressions dans toute la boucle soient supérieures à la pression critique.

Si l'on se reporte à la figure 1 ci-jointe reprenant l'essentiel de la figure 2 de ladite demande antérieure, on peut résumer comme suit les caractéristiques du procédé dans le dispositif au cours d'un cycle, c'est-à-dire entre deux décalages successifs

k : compresseur de recyclage ;

IR : injection de recyclage (et/ou d'éluant neuf) ;

10 Etage I : désorption du ou des composants les plus adsorbés ;

SB : soutirage d'extrait (le ou les composants les plus adsorbés) ;

Etage II : désorption du ou des composants les moins adsorbés et rétention du ou des composants les plus adsorbés ;

15 IA+B : injection du mélange de composants ;

Etage III : désorption du ou des composants les moins adsorbés et adsorption du ou des composants les plus adsorbés ;

SA : soutirage de raffinat (le ou les composants les moins adsorbés) ;

20 Etage IV ; rétention du ou des composants les moins adsorbés ;

SR : soutirage de recyclage vers le compresseur K.

Ces diverses étapes de procédé sont obtenues grâce à la décroissance de la pression d'éluant par paliers d'amont en aval et au système dit de chromatographie à contre-courant simulé, les diverses entrées d'injection et sorties de soutirage étant décalées périodiquement vers l'aval, ce qui équivaut à un décalage du garnissage solide vers l'amont (à contre-courant).

Les exemples de cette demande antérieure se rapportent au fractionnement en deux coupes bien que la demande envisage la généralisation à q coupes et/ou p composants.

Or, l'art antérieur connaît des systèmes de fractionnement chromatographique à contre-courant simulé. On citera en particulier le brevet français n°2 651 149 du 28 Août 1989 au nom de l'Institut Français du Pétrole.

A la figure 2 de la présente demande, on a représenté schématiquement le dispositif décrit par ce brevet en adoptant les références de la demande antérieure ci-dessus mentionnée, pour faciliter les comparaisons. On peut résumer comme suit les caractéristiques du procédé :

IS<sub>1</sub> : injection du solvant fort S<sub>1</sub> ;

IR<sub>1</sub> : injection de recyclage en début de cycle (entre deux 15 décalages successifs);

Etage 0 : désorption du ou des constituants les plus adsorbés;

SC : soutirage d'extrait E<sub>2</sub> c'est-à-dire du ou des constituants les plus adsorbés et la majeure partie du solvant fort S<sub>2</sub>;

IS<sub>2</sub> : injection du solvant faible S<sub>2</sub> ;

IR<sub>2</sub> : injection de recyclage en fin de cycle ;

Etage I ; désorption du ou des constituants moyennement adsorbés et rétention du ou des constituants les plus adsorbés;

SB : soutirage d'extrait E<sub>1</sub>, c'est-à-dire du ou des constituants moyennement adsorbés et d'une partie du solvant faible S<sub>2</sub> ;

Etage II : désorption du ou des constituants les moins adsorbés et rétention du ou des constituants moyennement adsorbés et les plus adsorbés ;

IA+B+C : injection du mélange de constituants ;

Etage III : adsorption des constituants fortement ou moyennement adsorbés et désorption des composés, les moins adsorbés ;

5 SA : soutirage de raffinat R, c'est-à-dire du ou des constituants les moins adsorbés et d'une partie du solvant faible  $S_2$  ;

Etage IV : adsorption de constituants les moins adsorbés ;

10 SR : soutirage de recyclage vers  $IR_1$ ,  $IR_2$  par l'intermédiaire d'un compresseur K.

Ce système inclut le contre-courant simulé mais n'envisage que deux niveaux de pression, correspondant, dans le cas supercritique, au solvant fort et au solvant faible. Comme on le verra dans les exemples comparatifs mentionnés ci-après, les rendements ne sont pas pleinement satisfaisants et l'expérience montre que débiter des fluides à pressions différentes en un même point ( $IS_1+IR_1$  et  $IS_2+IR_2$ ) pose de graves problèmes technologiques.

15 La présente invention a pour objet des perfectionnements à la demande antérieure de la déposante citée et commentée plus haut et, entre autres buts, de résoudre les problèmes non résolus par l'art antérieur et notamment par le brevet ci-dessus cité, en simplifiant la conception, et en augmentant sa fiabilité et son rendement.

20 La présente invention a essentiellement pour objet un procédé et des dispositifs de fractionnement chromatographique de mélanges de p composants en p composants ou q coupes, q étant inférieur à p, un dispositif présentant un ensemble de n colonnes ou tronçons de colonnes montés en série et en boucle fermée, présentant au moins  $2k$  points d'injection et  $kq$  points

de soutirage répartis le long de la série de colonnes ou de tronçons, k, n, p et q étant des entiers, la boucle étant formée de zones chromatographiques successives (0, I, II, III, IV) constituées chacune par au moins une colonne ou un tronçon (C<sub>k</sub> ou C<sub>k+1</sub>), au moins un point (IR<sub>1</sub> ou IR<sub>2</sub>) entre deux zones servant à l'injection d'éluant, au moins un point (IA+B, IA+B+C) entre deux zones servant à l'injection du mélange à fractionner, au moins un point de soutirage de raffinat (SA) en aval dans le sens de circulation de l'éluant, de chaque point d'injection de mélange (IA+B, IA+B+C), au moins un point de soutirage d'extrait (SB, SC) en aval de chaque point d'injection d'élément (IR<sub>1</sub>, IR<sub>2</sub>), un dispositif permettant de décaler dans le temps vers l'aval les points d'injection (IR<sub>1</sub>, IR<sub>2</sub>, IA+B, IA+B+C) et de soutirage (SA, SB, SC) d'au moins un tronçon ou colonne, l'injection de l'éluant étant assuré à une pression supérieure à sa pression critique de sorte que les pressions dans les zones (0, I, II, III, IV) restent supérieures à cette pression critique, caractérisé par le fait que la pression décroît par au moins un paier entre deux points de soutirage depuis l'injection amont de l'éluant (IR<sub>1</sub>) jusqu'au point de soutirage de recyclage (SR), le nombre de zones (0, I, II, III, IV) étant au moins égal à q+1.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le point de soutirage de raffinat le plus en aval (SA) est immédiatement suivi par un système de détente et de séparation de la totalité de l'éluant et des composants les moins adsorbés et par un dispositif de remise en pression de l'éluant (K) pour réinjection en amont du point de soutirage d'extrait (SC, SB) le plus amont, ce qui permet de supprimer la zone IV.

Selon une autre variante de réalisation, au moins un autre point d'injection d'éluant ( $IR_2$ ) est prévu entre une zone à pression élevée (0) et la suivante (I).

Pour mieux faire comprendre les caractéristiques 5 techniques et les avantages de la présente invention, on va en décrire des exemples de réalisation étant bien entendu que ceux-ci ne sont pas limitatifs quant à leur mode de mise en oeuvre et aux applications qu'on peut en faire.

On se reportera aux figures suivantes qui représentent 10 schématiquement :

La figure 1 un dispositif conforme à la demande française n°92.05304 au nom de la demanderesse ;

La figure 2 est un dispositif conforme au brevet français n°2 651 149 au nom de l'Institut Français du Pétrole;

15 Les figures 3, 4 et 5, trois variantes de dispositifs conformes à la présente invention ;

La figure 6, le montage de deux zones, colonnes ou tronçons de colonnes conformes à la présente invention.

Dans tous les dispositifs antérieurs, on a utilisé des 20 compresseurs. Selon l'invention, comme l'illustreront les exemples suivants, on peut utiliser des compresseurs et/ou des pompes, étant entendu que ces dispositifs de compression doivent être accompagnés des systèmes de conditionnement du fluide à l'amont et à l'aval selon les règles de l'art 25 classiquement utilisées.

#### EXAMPLE 1

On se reportera à la figure 3 où l'on a repris les 30 mêmes références qu'aux figures précédentes avec la même signification. Les caractéristiques du procédé sont les suivantes :

K : compresseur ou pompe ;

IR<sub>1</sub> : injection de recyclage (et/ou de solvant frais) ;

O : désorption du ou des composants les plus adsorbés et rétention des autres composants ;

5 SC : soutirage du ou des composants les plus adsorbés (extrait E<sub>2</sub>) ;

IR<sub>2</sub> : injection éventuelle de recyclage ;

I : désorption du ou des composants moyennement adsorbés et les moins adsorbés et rétention du ou des autres composants 10 les plus adsorbés ;

SB : soutirage du ou des composants moyennement adsorbés ;

II : désorption du ou des composants les moins adsorbés (extrait E<sub>1</sub>), et rétention des autres composants ;

IA+B+C : injection du mélange de composants ;

15 III : désorption du ou des composants les moins adsorbés et adsorption du ou des composants les plus adsorbés ;

SA : soutirage du ou des composants les moins adsorbés (raffinat R) ;

IV : adsorption du ou des composants les moins adsorbés ;

20 SR : soutirage de recyclage.

Dans cet exemple, on utilise également la technique du contre-courant, mais la pression est modulée à raison d'au moins un palier entre deux soutirages successifs, pression diminuant au moins à chaque soutirage. Comme on le verra dans 25 les exemples chiffrés donnés plus loin.

#### EXEMPLE 2

On se reportera ici à la figure 4, où les caractéristiques du procédé sont les suivantes :

K : compresseur ou pompe ;

30 IR<sub>1</sub> : injection de recyclage (et/ou de solvant frais) ;

O : désorption du ou des composants les plus adsorbés et rétention des autres composants ;

SC : soutirage du ou des composants les plus adsorbés (extrait  $E_2$ ) ;

5 IR<sub>2</sub> : injection éventuelle de recyclage ;

I : désorption du ou des composants moyennement adsorbés et les moins adsorbés et rétention du ou des composants les plus adsorbés ;

SB : soutirage du ou des composants moyennement adsorbés  
10 (rétentat R) ;

II : désorption du ou des composants les moins adsorbés (extraits  $E_1$ ), et rétention des autres composants ;

IA+B+C : injection du mélange de composants ;

15 III : désorption du ou des composants les moins adsorbés et adsorption des autres composants ;

SR : soutirage de recyclage ;

D : détente (par exemple par vanne) ;

S : Etage de séparation solvant/composants, en majorité les moins adsorbés A ;

20 SR' : recyclage du solvant détendu via le compresseur ou la pompe K.

On travaille ici à pression modulée à raison d'au moins un palier de pression entre deux soutirages ou séparations successifs, la pression diminuant au moins à chaque soutirage.

25 On constate que, dans cet exemple, la purification du solvant est assurée par cette séparation qu'entraîne la détente, et que l'on simplifie l'appareillage en supprimant la zone IV de l'exemple 1 (figure 3) et de l'art antérieur (figure 2).

EXEMPLE 3

De même, en partant (figure 1) de la technique mise en oeuvre dans la demande antérieure déposée en France par la demanderesse, on peut en simplifier la conception et le fonctionnement dans les conditions suivantes. On se reportera 5 à la figure 5.

K : compresseur ou pompe ;

IR<sub>1</sub> : injection de recyclage (et/ou de solvant frais)

I : désorption du ou des composants les plus adsorbés ;

10 SB : soutirage du ou des composants les plus adsorbés (extrait E) ;

II : désorption du ou des composants les moins adsorbés et rétention du ou des composants les plus adsorbés ;

IA+B+C : injection du mélange de composants ;

15 III : désorption du ou des composants les moins adsorbés et adsorption du ou des composants les plus adsorbés ;

SR : soutirage de recyclage ;

D : détente (par exemple par vanne) ;

20 S : étage de séparation solvant/composants, en majorité les moins adsorbés A ;

SR' : recyclage du solvant détendu et purifié vers la pompe P.

On travaille ici dans des conditions équivalentes de celles de l'exemple 1. On notera que, par rapport à la technique antérieure de la demanderesse illustrée par la 25 figure 1, le dispositif et son exploitation sont simplifiés, la zone IV étant supprimée. La pression est modulée par paliers décroissants à raison d'au moins un, entre soutirage et séparation.

EXEMPLE 4 : Fractionnement d'un mélange de dérivés du 30 naphtalène.

Le mélange à fractionner est constitué de 1-méthylnaphthalène (33% en masse), 2-méthylnaphthalène (33% en masse) et de composés plus lourds assimilables aux isomères du triméthylnaphthalène (33% en masse).

5 L'appareil est réalisé comme décrit ci-dessus à l'exemple 1 (figure 2), comprenant quinze colonnes ou tronçons chromatographiques qui sont des cylindres de 30 cm de longueur et de 6 cm de diamètre remplis d'une phase stationnaire constituée de particules de silice greffée octadécyle (RP 18) 10 d'un diamètre moyen de l'ordre de 35 micromètres, connectés en série avec le système de vannes et compresseur décrit ci-dessous.

15 L'éluant est constitué de dioxyde de carbone pur. Aucun échangeur de chaleur n'est disposé en série entre les colonnes. Plusieurs modes de fonctionnement selon le procédé faisant l'objet de l'invention ont été mis en oeuvre selon le régime isocratique (pression constante dans les cinq zones voisine de 146 bars, température égale à 40°C) d'une part, le régime à deux états de pression selon le brevet n°2 651 149, 20 (zone 0 et zones I, II, III, et IV) et selon le régime à modulation de pression décrit dans la présente invention d'autre part.

EXEMPLE 4a : (comparatif)

25 - régime isocratique à pression constante (146 bars), température constante (40°C) et donc masse volumique de l'éluant constante ( $750 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ;

- Nombre de colonnes ou tronçons par zone : 3

La perte de charge dans les colonnes ou tronçons étant très faible, le régime peut être considéré comme isocratique 30 et isotherme :

11

- La période de décalage est de 8 minutes ;
- Débits et compositions des entrées/sorties ;

5	Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
10	Débit massique kg/h	12,0	46,0	0	1,60	2,0	2,40	9,20
10	CO <sub>2</sub> kg/h	12,0	46,0	0	1,45	1,96	2,34	9,15
15	<u>Produits</u>							
15	Débit kg/h	0	0	0	0,15	0,042	0,059	0,049
15	<u>Composition</u> % masse							
15	2-méthyl- naphtalène	-	-	-	33	90	13,7	8,8
15	1-méthyl- naphtalène	-	-	-	33	6,7	69,1	13,3
15	triméthyl- naphtalènes	-	-	-	33	3,28	17,2	77,9

20

#### EXEMPLE 4b (Comparatif)

- Régime à deux états du solvant (solvant "fort", solvant "faible" au sens du brevet n°2 651 149) :
- Nombre de colonnes ou tronçons de colonnes par zone : 3
- Régime : quasi isotherme au voisinage de 40°C :
- Période de décalage : 10 minutes ;
- Pression dans la zone 0 (solvant fort) : 253 bars ;
- 30 Masse volumique de l'éluant : 900 kg.m<sup>-3</sup>

12

- Pression dans les zones I, II, III et IV

(solvant faible) : 146 bars

Masse volumique de l'éluant :  $750 \text{ Kg.m}^{-3}$ 

- Débits et compositions des entrées/sorties :

5

	Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
10	Débit massique kg/h	5	39,0	0	1,6	2,0	2,40	2,20
	CO <sub>2</sub> kg/h	5	39,0	0	1,45	1,96	2,34	2,15
15	<u>Produits</u> Débit kg/h	0	0	0	0,15	0,041	0,060	0,049
	<u>Composition</u> <u>% masse</u>							
	2-méthyl- naphtalène	-	-	-	33	92,2	16,0	5,3
	1-Méthyl- naphtalène	-	-	-	33	6,8	68,9	11,7
20	triméthyl- naphtalènes	-	-	-	33	1,0	15,1	83,0

25

EXEMPLE 4c :

- Régime à modulation de pression conforme à la présente invention ;
- Régime quasi isotherme au voisinage de 40°C ;
- Période de décalage : 8 minutes ;

30

. 13

## - Caractéristiques des zones :

Zone 0 : 3 colonnes de pression 212 bars ; masse volumique du solvant :  $850 \text{ kg.m}^{-3}$  ;

Zone I : 3 colonnes ; pression 146 bars ; masse volumique du solvant :  $780 \text{ kg.m}^{-3}$

Zone II : 3 colonnes ; pression 146 bars ; masse volumique du solvant :  $750 \text{ kg.m}^{-3}$

Zone III : 3 colonnes ; pression 131 bars ; masse volumique du solvant :  $710 \text{ kg.m}^{-3}$  ;

Zone IV : 3 colonnes ; pression 128 bars ; masse volumique du solvant :  $700 \text{ kg.m}^{-3}$  ;

## - Débits et compositions des entrées/sorties :

	Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
15	Débit massique kg/h	2	39,0	0	2,2	1,2	0,5	2,5
20	CO <sub>2</sub> kg/h	2	39,0	0	2,05	1,15	0,46	2,454
	<u>Produits</u>							
	Débit kg/h	-	-	0	0,15	0,050	0,054	0,045
	<u>Composition % masse</u>							
25	2-méthyl-naphtalène	-	-	-	33	98,5	1,6	1,4
	1-méthyl-naphtalène	-	-	-	33	1,1	92,7	1,5
	triméthyl-naphtalènes	-	-	-	33	0,4	5,7	97,1

On constate que les performances sont nettement supérieures dans le cas de la modulation de pression par rapport à celles obtenues dans les deux autres cas (4a et 4b).

EXEMPLE 5: Fractionnement d'un mélange de  
5 bromothiophènes

Le mélange à fractionner est constitué de 2,5-dibromothiophène (33% en masse, de 3,4 dibromothiophène (33% en masse) et de 2,3,4,5-tétrabromothiophène (33% en masse).

10 L'appareil est identique à celui utilisé dans l'exemple précédent et à l'exemple 1 (figure 3).

15 L'éluant utilisé est le trifluorobrométhane ( $CF_3Br$ ) dont les coordonnées critiques sont 39,7 bars et 67°C. Plusieurs modes de fonctionnement de l'appareillage et selon le procédé faisant l'objet de l'invention ont été mis en oeuvre selon le régime isocratique (pression constante dans les cinq zones voisines de 70 bars, température égale à 80°C) d'une part, selon le régime à deux états de pression selon le brevet n°2 651 149 (zone 0 et zones I, II, III et IV), et 20 d'autre part selon le régime à modulation de pression décrit dans la présente demande.

25 Dans les exemples ci-dessous, les zones comprennent les nombres de colonnes suivants : zone 0 : une : zone I : trois ; zone II : cinq : zone III : cinq : zone IV : une. La période de décalage est fixée à 3,3 minutes dans tous les cas.

EXEMPLE 5a : Comparatif

- régime isocratique à pression constante (70 bars), température constante (80°C), masse volumique de l'éluant constante ( $1050 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ;

15

- La perte de charge dans les colonnes ou tronçons étant très faible, le régime peut être considéré comme isocratique et isotherme :

- Débits et concentrations des entrées/sorties :

5

Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
10							
Débit massique kg/h	73	120	0	14	15	15	57
CF <sub>3</sub> Br kg/h	73	120	0	13	17,67	14,6	56,73
15							
<u>Produits</u>							
Débit kg/h	0	0	0	1	0,33	0,40	0,27
15							
<u>Composition % masse</u>							
2,5 dibromot	-	-	-	33	93	3,3	5,9
3,4 dibromot	-	-	-	33	2,3	80	3,1
2,3,4,5, tétrabromot	-	-	-	33	4,7	16,7	91,0
20							

25

#### EXEMPLE 5b (comparatif)

- Régime à deux états de l'éluant, isotherme à 80°C ;

- Zone 0 (solvant fort): pression 100 bars, masse

volumique de l'éluant : 1280 kg.m<sup>-3</sup>

- Zone I, II, III, et IV (solvant faible) : pression 70

30 bars, masse volumique de l'éluant : 1050 kg.m<sup>-3</sup> ;

- Débits et concentrations des entrées/sorties :

	Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
5								
Débit massique kg/h	73	120	0	14	15	15	57	
CF <sub>3</sub> Br kg/h	73	120	0	13	14,7	14,63		
10	<u>Produits</u>							
Débit kg/h	0	0	0	1	0,31	0,38	0,31	
15	<u>Composition</u> <u>% masse</u>							
2,5 dibromot	-	-	-	33	97,5	2,9	5,8	
3,4 dibromot	-	-	-	33	2,4	83,5	2,8	
2,3,4,5 tétrabromot	-	-	-	33	0,1	13,6	91,4	

EXEMPLE 5c : (conforme à l'invention)

20 - régime à modulation de pression de l'éluant,

isotherme à 80°C ;

- Zone 0 : pression 100 bars ; masse volumique de  
l'éluant : 1280 kg.m<sup>-3</sup> ;

- Zone I : pression 81 bars : masse volumique de  
l'éluant : 1150 kg.m<sup>-3</sup> ;

- Zone II : pression 76 bars ; masse volumique de  
l'éluant : 1100 kg.m<sup>-3</sup> ;

- Zone III : pression 68 bars : masse volumique de  
l'éluant : 950 kg.m<sup>-3</sup> ;

- Zone IV : pression 64 bars : masse volumique de l'éluant :  $900 \text{ kg.m}^{-3}$  ;
- Débits et concentrations des entrées/sorties ;

5

	Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
10	Débit massique kg/h	73	120	0	14	15	15	57
	CF <sub>3</sub> Br kg/h	73	120	0	13	14,67	14,6	56,73
15	<u>Produits</u> Débit kg/h	0	0	0	1	0,33	0,40	0,27
	<u>Composition</u> <u>% masse</u>	-	-	-	33	99,9	0,1	0,1
	2,5 dibromot	-	-	-	33	-	83,8	-
	3,4 dibromot	-	-	-	33	0,1	16,1	99,9
	2,3,4,5, tétrabromot	-	-	-	33	-	-	-

20

On constate que le régime à modulation de pression conduit à des fractions nettement plus pures que les autres régimes, le débit de solvant et le débit de charge traité restant les mêmes. Dans d'autres expériences, il a été montré que ce régime à modulation de pression permet de traiter un débit de charge double de celui utilisé dans les exemples précédents tout en obtenant des fractions de puretés comparables à celles obtenues dans l'exemple 5b et supérieures à celles obtenues dans l'exemple 5a.

REMARQUE :

L'expérience a montré que quand on travaille avec un dispositif tel celui de la figure 4 (exemple 2) on obtient des résultats quantitatifs et qualitatifs très voisins de ceux 5 obtenus selon l'exemple 1 et notamment aux exemples 4c et 5c ci-dessus.

De même, avec l'appareillage de la figure 5, les résultats quantitatifs et qualitatifs sont très voisins de ceux obtenus selon la demande antérieure de la déposante.

10 Mais dans ces cas (mise en oeuvre des appareillages des figures 4 et 5), les appareillages et leur utilisation sont simplifiés de façon appréciable.

15 Pour illustrer de façon plus détaillée les dispositifs conformes à l'invention, on se reportera à la figure 6 représentant schématiquement le montage de deux zones, colonnes ou tronçons de colonnes  $C_k$  et  $C_{k+1}$ .

On retrouvera ici les éléments de la figure 3 de ladite demande antérieure.

Entre chaque paire de zones, de tronçons ou de colonnes 20  $C_k$  et  $C_{k+1}$  on dispose deux vannes dont l'une est à passage total/fermeture totale (tout ou rien) dénommée  $V_k$  et une vanne de régulation permettant de réaliser la baisse de pression ou la détente souhaitée, dénommée  $U_k$ , de plus, deux vannes à passage total/fermeture totale (tout ou rien) sont connectées 25 aux deux lignes d'aspiration A et de refoulement R du compresseur R (ou de la pompe éventuelle) et sont dénommées  $V'_k$  et  $V''_k$ . Avec ce système simple, on peut donc moduler les pressions dans toutes les colonnes de l'appareil, et en particulier déplacer les différentes zones susnommées afin de 30 réaliser la mise en oeuvre du procédé objet de l'invention.

A cette disposition de la demande précédente, on ajoute les éléments suivants qui permettent notamment l'alimentation d'une partie de l'éluant (entre zones 0 et I des figures 2 à 4 par exemple) en utilisant, dans le dispositif schématisé sur 5 la figure 6, les vannes à ouverture/fermeture totale ("tout ou rien")  $V'''$  et la vanne de régulation  $U_R$ ; ladite vanne  $U_R$  permet de détendre le fluide à la pression d'entrée dans la zone I (ligne notée  $R_2$ ) et peut avantageusement être manoeuvrée par régulation du débit dans cette branche de 10 circuit ; lesdites vannes  $V'''$  sont manoeuvrées dans les mêmes conditions que les vannes  $V'_k$ . Si l'opérateur ne souhaite pas utiliser ce recyclage entre zones (0 et I figures 2 à 4), il peut fermer à la fois la vanne  $U_R$  et l'ensemble des vannes  $V'''$ , la totalité du fluide éluant étant alors distribuée par 15 la ligne notée  $R_1$ .

En ce qui concerne la variante avec pompe p et séparateur S, afin d'alimenter cette pompe, on condense le solvant dans un échangeur de chaleur et on le stocke dans un réservoir intermédiaire qui permet d'obtenir un pompage plus 20 régulier; le fluide comprimé issu de la pompe est ensuite porté à la température de travail grâce à un échangeur de chaleur. Le système est classiquement utilisé en extraction/fractionnement par fluide supercritique et n'a pas été représenté sur les figures.

## REVENDICATIONS

1.- Dispositif de fractionnement de mélanges présentant un ensemble de  $n$  colonnes ou tronçons de colonnes montés en série et en boucle fermée, présentant au moins  $2k$  points d'injection et  $kq$  points de soutirage répartis le long de la série de colonnes ou de tronçons,  $k$ ,  $n$ ,  $p$  et  $q$  étant des entiers, la boucle étant formée de zones chromatographiques successives (0, I, II, III, IV) constituées chacune par au moins une colonne ou un tronçon ( $C_k$  ou  $C_{k+1}$ ), au moins un point ( $IR_1$  ou  $IR_2$ ) entre deux zones servant à l'injection d'éluant, au moins un point ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) entre deux zones servant à l'injection du mélange à fractionner, au moins un point de soutirage de raffinat (SA) en aval dans le sens de circulation de l'éluant, de chaque point d'injection de mélange ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ), au moins un point de soutirage d'extrait (SB, SC) en aval de chaque point d'injection d'éluant ( $IR$ ,  $IR_2$ ), un dispositif permettant de décaler dans le temps vers l'aval les points d'injection ( $IR_1$ ,  $IR_2$ ,  $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) et de soutirage (SA, SB, SC) d'au moins un tronçon ou colonne, l'injection de l'éluant étant assurée à une pression supérieure à sa pression critique de sorte que les pressions dans les zones (0, I, II, III, IV) restent supérieures à cette pression critique, caractérisé par le fait que la pression décroît par au moins un palier entre deux points de soutirage depuis l'injection amont de l'éluant ( $IR_1$ ) jusqu'au point de soutirage de recyclage (SR), le nombre de zones (0, I, II, III, IV) étant au moins égal à  $q+1$ .

2.- Dispositif selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le point de soutirage de raffinat le plus en aval (SA) est immédiatement suivi par un système de détente et de

séparation de la totalité de l'éluant et des composants les moins adsorbés et par un dispositif de remise en pression de l'éluant (K) pour réinjection en amont du point de soutirage d'extrait (SC,SB) le plus amont, ce qui permet de supprimer la

5 zone IV.

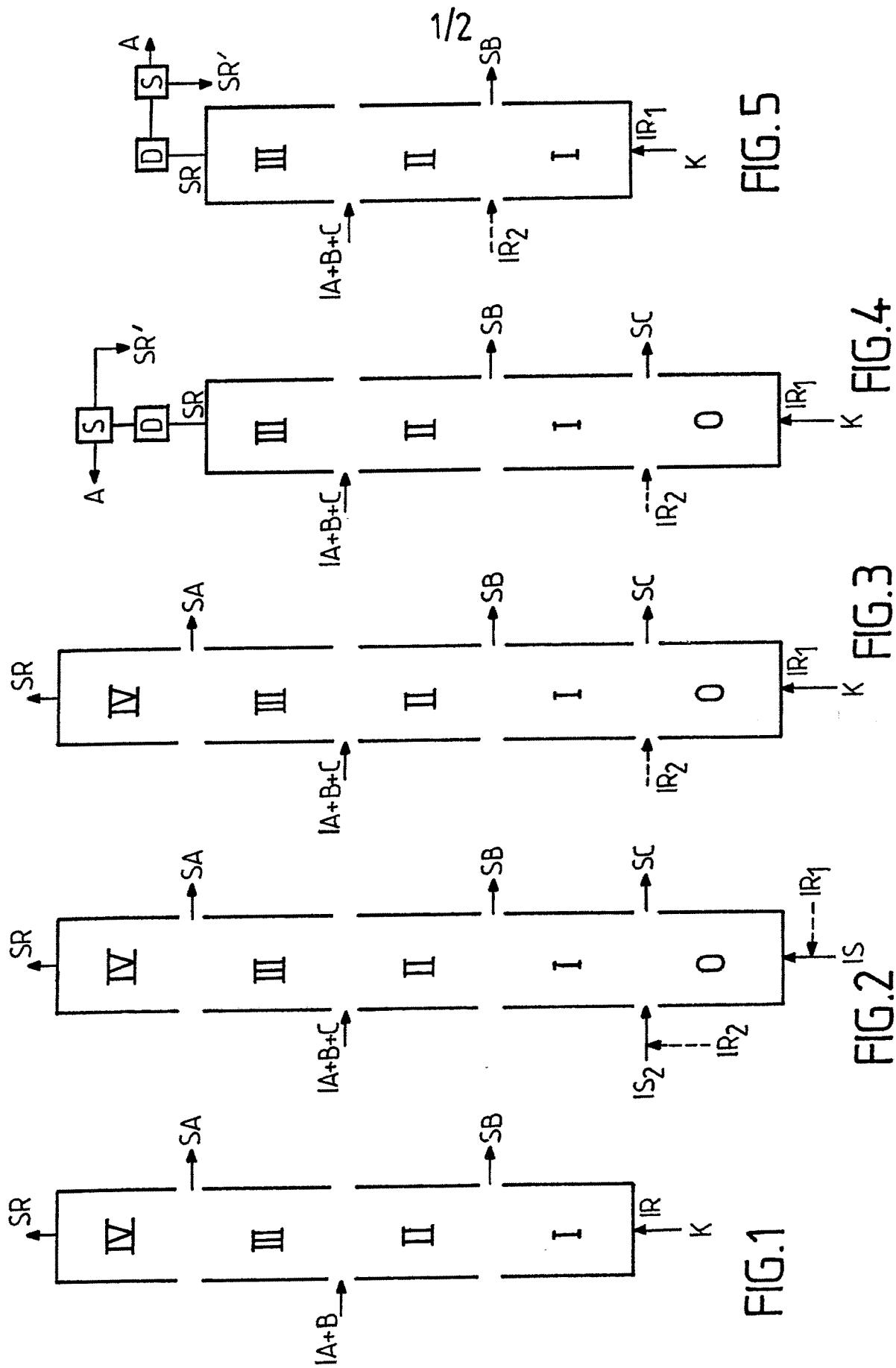
3.- Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé par le fait qu'au moins un autre point d'injection d'éluant ( $IR_2$ ) est prévu entre une zone à pression élevée (0) et la suivante (I).

10 4.- Procédé de mise en oeuvre du dispositif selon la revendication 1 caractérisé par le fait que dans un ensemble de n colonnes ou tronçons de colonnes montés en série et en boucle fermée, on injecte solvant et/ou mélange à fractionner en au moins  $2k$  points d'injection et  $kq$  points de soutirage 15 répartis le long de la série de colonnes ou de tronçons,  $k$ ,  $n$ ,  $p$  et  $q$  étant des entiers, la boucle étant formée de zones chromatographiques successives (0, I, II, III, IV) constituées chacune par au moins une colonne ou un tronçon ( $C_k$  ou  $C_{k+1}$ ), au moins un point ( $IR_1$  ou  $IR_2$ ) entre deux zones servant à 20 l'injection d'éluant, au moins un point ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) entre deux zones servant à l'injection du mélange à fractionner, au moins un point de soutirage de raffinat (SA) en aval dans le sens de circulation de l'éluant, de chaque point d'injection de mélange ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ), au moins un point de soutirage 25 d'extrait (SB,SC) en aval de chaque point d'injection d'élément ( $IR$ ,  $IR_2$ ), procédé également selon lequel on décale dans le temps vers l'aval les points d'injection ( $IR_1$ ,  $IR_2$ ,  $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) et de soutirage (SA, SB, SC) d'au moins un tronçon ou colonne, que l'on injecte l'éluant à une pression 30 supérieure à sa pression critique de sorte que les pressions

dans les zones (0, I, II, III, IV) restent supérieures à cette pression critique, procédé caractérisé par le fait que la pression décroît par au moins un palier entre deux points de soutirage depuis l'injection amont de l'éluant ( $IR_1$ ) jusqu'au 5 point de soutirage de recyclage (SR), le nombre de zones (0, I, II, III, IV) étant au moins égal à  $q+1$ .

5.- Procédé selon la revendication 4 caractérisé par le fait que, en aval du point de soutirage de raffinat le plus en aval (SA), on détend et on sépare la totalité de l'éluant et 10 des composants les moins adsorbés, puis on remet en pression l'éluant pour réinjection en amont du point de soutirage d'extrait (SC,SB) le plus amont, ce qui permet de supprimer la zone IV.

6.- Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5 15 caractérisé par le fait que l'on injecte l'éluant en au moins un autre point ( $IR_2$ ) entre une zone à pression élevée (0) et la suivante (I).



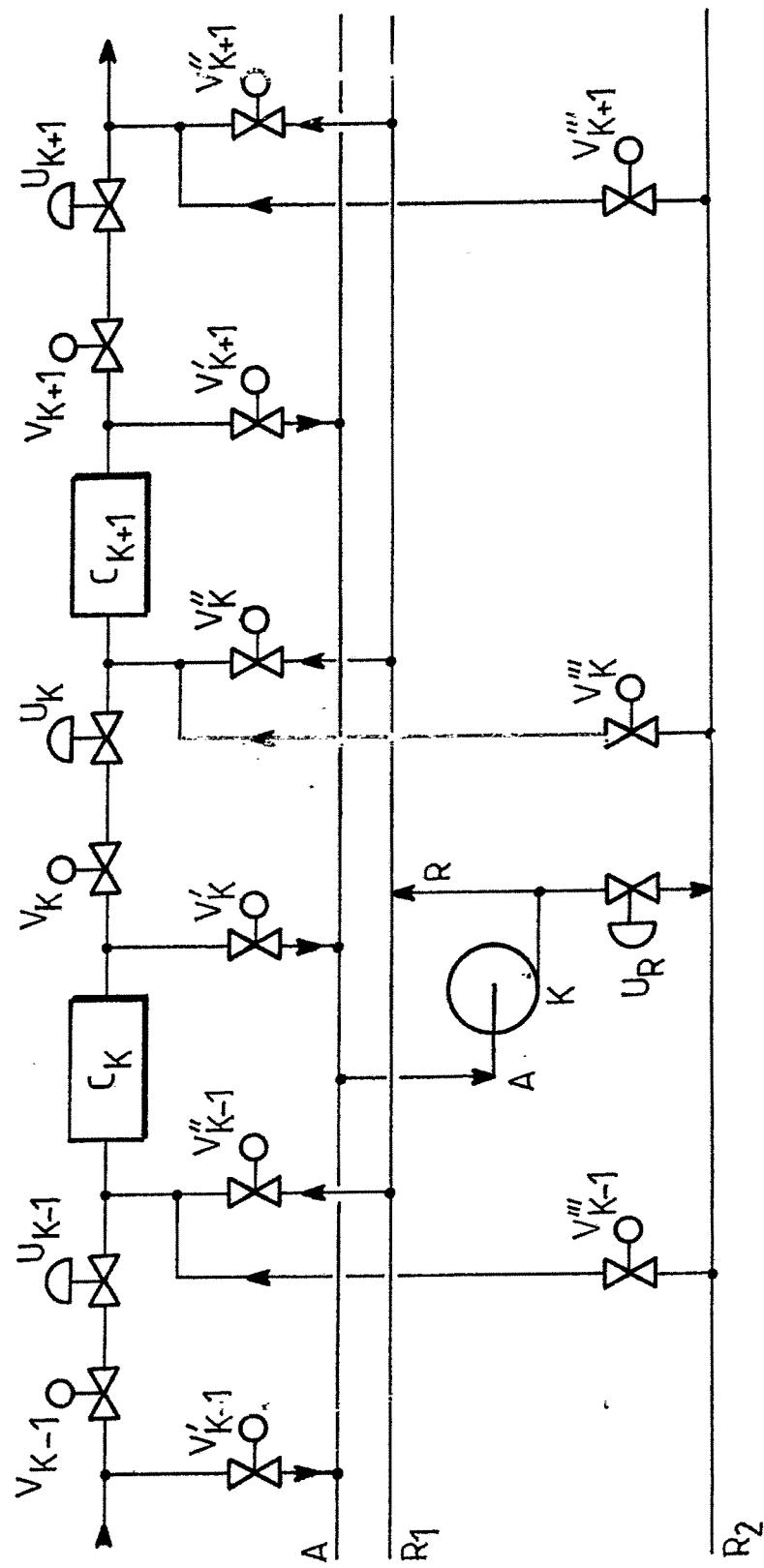


FIG. 6

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9209444  
FA 474097

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, A	EP-A-0 415 822 (IFP) * colonne 18, ligne 17 - colonne 19, ligne 4 * * colonne 23 - colonne 28; revendications 1-11 * --- 	1, 3, 4, 6
A	DE-A-4 041 414 (JAPAN ORGANO) * page 12 - page 13; revendications 1-7 * --- 	1, 4
A	FR-A-2 527 934 (SOC. NAT. ELF-AQUITAINE) * page 9 - page 10; revendications 1-9 * --- 	2
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B01D
1		
		Date d'achèvement de la recherche
		08 AVRIL 1993
		Examinateur
		WENDLING J.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		